

반응소결법에 의한 SiC/SiC 복합재료의 제조

이 상 필* · 윤 한 기* · A. Kohyama**

Fabrication of SiC/SiC Composites by Reaction Sintering Process

S. P. Lee, H. K. Yoon, and A. Kohyama

Key Words: Hi-Nicalon SiC fiber (Hi-Nicalon SiC 섬유), SiC/SiC composite (SiC/SiC 복합재료), Reaction sintering process (반응소결법), Microstructure (미세조직), Mechanical property (기계적 특성)

Abstract

Hi-Nicalon SiC fiber reinforced SiC composites (SiC/SiC) have been fabricated by the reaction sintering process. Braided Hi-Nicalon SiC fiber with double interphases of BN and SiC was used in this composite system. The microstructures and the mechanical properties of reaction sintered SiC/SiC composites were investigated through means of electron microscopies (SEM, TEM, EDS) and bending tests. The matrix morphology of reaction sintered SiC/SiC composites was composed of the SiC phases that the composition of the silicon and the carbon is different. The TEM analysis showed that the residual silicon and the unreacted carbon were finely distributed in the matrix region of reaction sintered SiC/SiC composites. Reaction sintered SiC/SiC composites also represented proper flexural strength and fracture energy, accompanying the noncatastrophic failure behavior.

1. 서 론

SiC/SiC 복합재료는 고온강도, 우수한 파괴인성 및 저항산화 특성을 가진 첨단고온구조재료로서 핵융합로의 블랭킷 (Blanket) 과 제1벽 및 차세대 가스 터빈 등에 적용이 기대되고 있다^{1,2}. SiC/SiC 복합재료에 관한 최근 연구들에서는 기계적 특성과 조사 특성을 평가함과 더불어 CIV (Chemical Vapor Infiltration), PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis), HP (Hot Pressing), 반응소결법 (RS: Reaction Sintering) 등의 제조공법의 확립에 취중하고 있다^{3~8}. 반응소결법은 고밀도, 우수한 기밀성 및 제조단가의 절감 등에 장점을

가지고 있어서 전망 있는 제조법으로 인식되고 있다. 최근 연구에 따르면 반응소결법으로 제조한 SiC/SiC 복합재료는 50 W/m²·K 이상의 열전도율과 약 200 MPa의 지지재의 초기 파괴강도를 나타낸다고 보고되고 있다^{9,10}. 그러나 반응소결법을 최적화하기 위해서는 SiC/SiC 복합재료의 지지재 부분에 존재하는 잔류 실리콘의 함량을 억제하는 것이 중요한 과제로 간주되고 있다. 특히, 균질한 SiC 지지재 조직을 형성하기 위해서는 반응소결 SiC/SiC 복합재료의 지지재 조직 속에 존재하는 잔류실리콘과 미반응 탄소의 분산 상태를 확인하는 것이 선결되어야만 한다. 또한 반응소결한 SiC/SiC 복합재료의 미세조직을 연구한 결과는 그다지 밝혀지고 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 고성능 SiC/SiC 복합재료를 개발하기 위한 일환으로 반응소결법으로 제조한 SiC/SiC 복합재료의 미세조직을 검토하고 상온에서 파괴 특성을 평가하였다.

* 동의대학교 기계·산업시스템공학부

** 교토대학 에너지공학 연구소

2. 실험방법

SiC/SiC 복합재료의 제조에는 Hi-Nicalon SiC 섬유(Nippon carbon Co., Ltd. Tokyo, Japan)를 사용하였다. Hi-Nicalon SiC 섬유의 표면에는 CVD (Chemical Vapor Deposition) 공법을 사용하여 BN과 SiC를 이중으로 피복하였다. Hi-Nicalon SiC 섬유는 브레이딩(Brading) 직조 형태로 처리하여 예비성형체로 제조하였다. 기지재 슬러리는 SiC 분말, 탄소분말, 물, 분산제를 사용한 혼합물을 사용하였으며 슬러리에 투입한 SiC와 탄소분말의 중량비는 10:3으로 하였다. 기지재 슬러리 제조에 사용한 SiC 분말과 탄소분말의 평균입경은 각각 $4\mu\text{m}$ 와 85nm 이다. SiC/SiC 복합재료는 Hi-Nicalon SiC 섬유의 예비성형체에 기지재 슬러리를 함침한 후 용융실리콘을 투입하여 제조하였다. 용융실리콘을 투입하는 온도와 유지시간은 각각 1450°C 와 18ks로 하였다.

SiC/SiC 복합재료의 미세조직은 에너지 분광분석기(EDS: Energy dispersive spectrometry)가 장착된 주사형 전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscopy)을 사용하여 분석하였다. 또한, SiC/SiC 복합재료의 기지재속에 존재하는 미반응 탄소와 잔류 실리콘을 확인하기 위하여 TEM(Transmission Electron Microscopy) 분석을 실시하였다. TEM 분석에 사용한 약 $0.07\mu\text{m}$ 의 박막은 FIB(Focused Ion Beam Process) 장치를 사용하여 제조하였다.

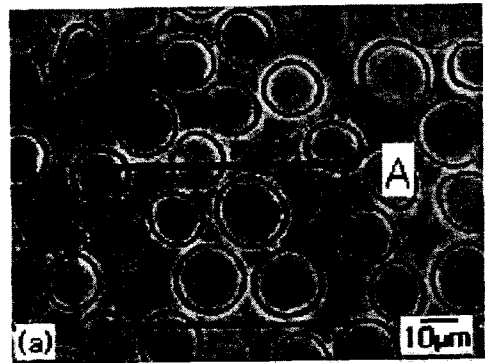
SiC/SiC 복합재료의 파괴특성은 상온에 3점 굽힘시험을 실시하여 평가하였다. 시험편 치수는 $1 \times 4 \times 25\text{mm}^3$ 으로 하였다. 스펠길리와 크로스헤스 속도는 각각 18mm 와 0.5mm/min 으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

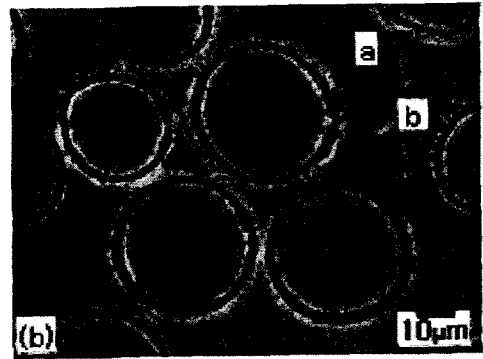
3.1 미세조직 분석

Fig. 1은 반응소결법으로 제조한 SiC/SiC 복합재료의 미세조직을 나타낸다. Fig. 1(b)에 나타낸 a와 b의 조성은 EDS 분석에 의해 결정하였다. SiC/SiC 복합재료의 기지재 영역에는 실리콘과 탄소의 조성비율이 서로 다른 두 종류의 SiC상이 형성된다는 것을 알 수 있다. EDS의 결과에 따르면 a와 b의 Si/C 비율은 각각 약 0.81과 0.41

로 측정되었다. 또한, 용융실리콘의 함침에 따라 기지재에 존재하는 기공이나 동공이 소실되는 것으로 나타났다. 그러나, 실리콘이 풍부한 SiC상들은 Hi-Nicalon SiC 섬유의 주변에 지배적으로 형성되고 있다. 이것은 반응소결과정에서 SiC 섬유들 사이로 용융실리콘이 쉽게 유입되어 탄소와 반응하여 생성된 것으로 사료된다. Fig. 2는 반응소결법으로 제조한 SiC/SiC 복합재료의 계면영역을 TEM을 사용하여 분석한 결과를 나타낸다. Hi-Nicalon SiC 섬유상에 피복된 β -SiC와 BN 계면은 치밀하게 형성되어 있는 것이 관찰된다.



(a) Microstructure



(b) Magnification of portion A

Fig. 1 Microstructure of SiC/SiC composites fabricated by the reaction sintering process.

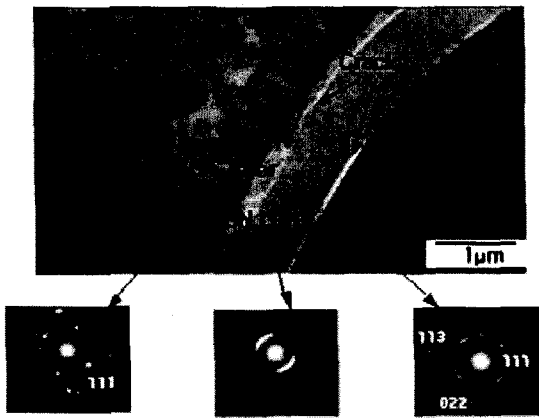


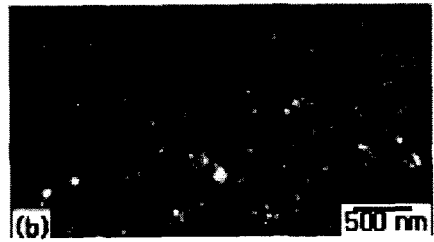
Fig. 2 TEM micrograph and corresponding electron diffraction patterns of the interfacial microstructure of SiC/SiC composites.

이들 피복층의 두께는 약 $0.7 \mu\text{m}$ 이다. 또한 β -SiC의 결정들은 Hi-Nicalon SiC 섬유의 중심으로부터 반지름 반경으로 성장하는 것을 볼 수 있다. 특히, Hi-Nicalon SiC 섬유와 BN 층의 사이, 그리고 β -SiC 층과 BN 층의 사이의 계면에는 냉각 공정중에 균열이 발생한 것이 관찰된다. 이러한 계면균열들은 SiC/SiC 복합재료의 파괴거동에서 계면박리현상을 조장할 것으로 생각된다. Fig. 3은 반응소결법으로 제조한 SiC/SiC 복합재료의 기지재 부분에 대한 TEM 조직과 전자선회절형태(Electron Diffraction Pattern)를 나타낸다. Fig. 3 (b) (c)에 나타난 암시야상(Dark field Image)은 β -SiC의 $\langle 111 \rangle$ 회절링(Diffraction Ring)과 Fig. 3 (a)의 회절중심에서 가장 근접한 탄소의 비정질링(Amorphous Ring)을 사용하여 결정하였다. 기지재 슬러리의 제조에 사용한 SiC 입자($4.0 \mu\text{m}$)보다 작은 미세한 β -SiC 상들이 용융실리콘과 탄소의 반응 결과로서 기지재 영역에 형성된다는 것을 알 수 있다. 더욱이, Fig. 3 (c) (d)에 나타난 것처럼 기지재 영역에는 미반응의 탄소와 잔류실리콘이 상당히 존재하고 있다. 이러한 결과들로부터, 반응소결한 SiC/SiC 복합재료의 계면영역에서 기지재의 조성비율이 다른 것은 미반응의 탄소와 잔류실리콘이 존재하기 때문인 것으로 생각될 수 있다. 특히 반응소결법을 최적화하기 위해서는 잔류실리콘의 증가는 반응소결한 SiC 재료의 강도특성을 저하시키는 요인이므로 잔류실리콘의 형성은 반드시 억제되어야만 한다^[11]. 따라서, 반

응소결한 SiC/SiC 복합재료의 고성능화를 조장하기 위해서는 결정질 SiC를 형성할 수 있는 실리콘과 탄소의 반응을 적절히 제어하는 것이 필요하다.



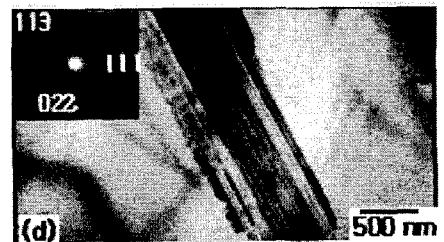
(a) Matrix microstructure



(b) Dark field image of A (SiC $\langle 111 \rangle$) in (a)



(c) Dark field image of B (Carbon) in (a)



(d) Isolated silicon phase in the matrix

Fig. 3 TEM micrographs and corresponding electron diffraction patterns of the matrix region of SiC/SiC composites.

Fig. 4는 반응소결한 SiC/SiC 복합재료의 파괴거동을 나타낸다. SiC/SiC 복합재료는 최대하중이후에도 균열이 안정적으로 진전하는 연성적인 파괴거동을 나타내었다. 이것은 계면박리 그리고 강화섬유파괴와 연계하여 균열이 진전하는 경로가 변화하는 것과 관계한다. 즉, 균열은 계면에서 지연된 후 다음 섬유들의 인장면에서 다시 진전해 나가기 때문이다. 반응소결한 SiC/SiC 복합재료의 평균굽힘강도와 파괴에너지는 각각 약 330 MPa 과 약 3.2 KJ/m²을 나타내었다. Fig. 5는 반응소결한 SiC/SiC 복합재료의 파단면을 나타낸 것이다. SiC/SiC 복합재료는 대체로 Hi-Nicalon SiC 섬유의 풀아웃 (Pull-Out) 과 확장적인 계면박리현상을 나타내고 있다 이러한 파괴거동은 Fig. 2 에도 나타내었듯이 피복층들과 Hi-Nicalon SiC 섬유 사이에 존재하는 계면균열에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 계면균열은 계면완화를 통하여 계면박리와 섬유의 풀아웃을 쉽게 조장하기 때문에 계면균열의 발생은 파괴에너지에 기여하는 안정적인 균열성장을 유발하는 것으로 생각된다.

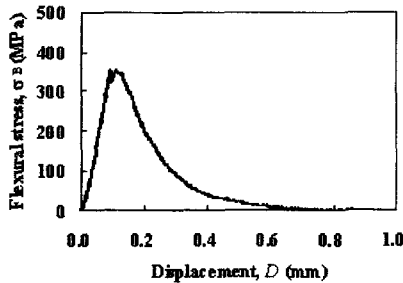


Fig. 4 Fracture behavior of SiC/SiC composites.

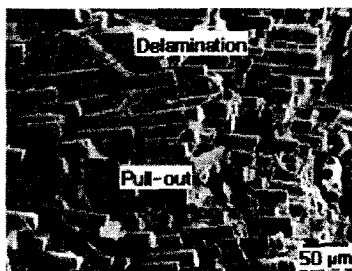


Fig. 5 Fracture surface of SiC/SiC composites.

본 연구에서는 SiC/SiC 복합재료를 반응소결법으로 제조하여 미세조직과 파괴특성을 평가하였으며 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 용융실리콘과 탄소의 반응을 이용하는 반응소결법은 SiC/SiC 복합재료의 기지재 영역을 치밀화할 수 있는 제조방법으로 간주 될 수 있다.
2. SiC/SiC 복합재료의 기지재 조직은 결정질 β-SiC, 미반응 탄소 및 잔류 실리콘으로 구성되어 있다. 특히, TEM 관찰에 따르면, 미반응 탄소는 기지재 영역에서 균열이 분산되어 존재하였다.
3. BN 과 SiC 의 피복층을 갖는 SiC/SiC 복합재료는 연성적인 파괴거동을 나타내고 약 3.2 KJ/m²의 파괴에너지를 나타내었다. 또한 SiC/SiC 복합재료의 굽힘강도를 약 330 MPa로 측정되었다.
4. SiC/SiC 복합재료에서는 냉각과정 중에 BN 피복층과 Hi-Nicalon SiC 섬유의 계면영역에서 균열이 발생하였다. 이러한 계면균열이 섬유의 풀아웃과 계면 박리현상을 조장한 것으로 생각된다.

후기

본연구는 일본과학진흥사업단에 의해 지원된 CREST-ACE 프로그램에 의해 수행되었다.

참고문헌

- (1) P. Fenici, A. J. Frias Rebelo, R. H. Jones, A. Kohyama and L. L. Snead, 1998, "Current status of SiC/SiC composites R&D", Journal of Nuclear Materials 258-263, pp. 215~225
- (2) L. L. Snead, R. H. Jones, A. Kohyama and P. Fenici, 1996, "Status of silicon carbide composites for fusion", Journal of Nuclear Materials 233-237, pp. 26~36

- (3) I. J. Davies, T. Ishikawa, M. Shivuya, T. Noda and J. Gotoh, 1999, "Fiber and interfacial properties measured in situ for a 3D woven SiC/SiC-based composite with glass sealant", *Composites Part A*, Vol. 30, pp. 587~591
- (4) H. Araki, W. Yang, Y. Shi, S. Sato, T. Noda, and A. Kohyama, 1999, "Bending properties of CVI SiC/SiC composites at elevated temperatures", *Ceramic Engineering Science Proceeding*, Vol. 20, pp. 371~378
- (5) M. Takeda, Y. Kagawa, S. Mitsuno, Y. Imai and H. Ichikawa, 1999, "strength of a Hi-NicalonTM/Silicon-Carbide-Matrix Composite Fabricated by the Multiple Polymer Infiltration - Pyrolysis Process", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, pp. 1579~1581
- (6) S. Zhu, M. Mizuno, Y. Kagawa, J. Cao, Y. Nagano and H. Kaya, 1999, "Creep and Fatigue Behavior in Hi-NicalonTM-Fiber-Reinforced Silicon Carbide Composites at High Temperatures", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, pp. 117~128
- (7) S. Jacques, A. Guette, F. Langlais, R. Naslain and S. Gorjard, 1997, "Preparation and Characterization of 2D SiC/SiC Composites with Composition - Graded C(B) Interphase", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, pp. 1083~1092
- (8) A. J. Frias Rebelo, H. W. Scolz, H. Kolbe, G. P. Tartaglia and P. Renici, 1998, "Comparison of the mechanical behaviour of SiC_f/SiC composites following neutron irradiation and helium implantation", *Journal of Nuclear Materials* 258-263, pp. 1582~1588
- (9) T. Kameda, S. Suyama, Y. Itoh and Y. Goto, 1999, "Development of Continuous SiC Fiber - Reinforced Reaction Sintered SiC Matrix Composite", *Journal of the Japanese Ceramic Society*, Vol. 107, pp. 327~334
- (10) Y. Itoh, T. Kameda, S. Suyama, K. Nishida and T. Okamura, 2000, "Development of Continuous Fiber Reinforced Reaction Sintered Silicon Carbide Matrix Composite and fabrication of Gas Turbine Hot Parts", *Journal of Material Japan*, Vol. 39, pp. 63~65
- (11) S. Suyama, Y. Itoh, S. Nakagawa, N. Tachikawa, A. Kohyama and Y. Katoh, 1999, "Effect of Residual Silicon Phase on Reaction-Sintered Silicon Carbide", 3th International Energy Agency Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Structural Applications, pp. 108~202